



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07201332 A**(43) Date of publication of application: **04.08.95**

(51) Int. Cl. **H01M 4/66**
B05D 5/00
B05D 7/14
B05D 7/24

(21) Application number: **05352144**(71) Applicant: **NIPPON FOIL MFG CO LTD**(22) Date of filing: **31.12.93**(72) Inventor: **EGUCHI TATSUO****(54) COPPER FOIL WITH GOOD WETTABILITY TO WATER****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a copper foil whose surface has excellent wettability to water.

CONSTITUTION: A copper thin sheet is obtained by a well-known conventional method. The copper thin sheet is cold rolled by final rolling rolls and degreasing, cleansing, etc., are carried out for the resulting sheet to give a copper foil main body. A first coating containing an azole derivative is formed on the surface of the copper foil main body. Further, a second coating containing sorbitan derivative is formed on the first coating. Benzotriazole is used as an exemplary azole derivative. A sorbitan aliphatic acid ester is used as an exemplary sorbitan derivative. In this way, A copper foil whose surface has as high wettability index as γ 35-39dyne/cm to water is

obtained. As a result, in the case the copper foil is used for an electrode of a battery, the adhesion strength of the foil to an electrolytic solution and an active material is improved. Consequently, the decrease or abnormality of initially set voltage of the battery can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-201332

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/66	A			
B 0 5 D 5/00	Z	7717-4D		
7/14	B			
7/24	G	7717-4D		
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-352144

(22) 出願日 平成5年(1993)12月31日

(71) 出願人 000231626

日本製箔株式会社

大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

(72) 発明者 江口 達夫

滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔株

式会社滋賀工場内

(74) 代理人 弁理士 奥村 茂樹

(54) 【発明の名称】 水ぬれ性の良い銅箔

(57) 【要約】

【目的】 表面の水ぬれ性が良好な銅箔を提供する。

【構成】 まず、従来公知の方法で銅薄板を得る。この銅薄板に、最終圧延ロールで冷間圧延し、脱脂処理や洗浄処理を施して銅箔本体とする。この銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜を形成する。更に、第一皮膜上に、ソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜を形成する。アゾール系誘導体としては、代表的にはペンソトリアゾールが用いられる。ソルビタン誘導体としては、代表的にはソルビタン脂肪酸エステルが用いられる。以上のようにして、銅箔表面のぬれ指数が35～39dyne/cmの水ぬれ性の良い銅箔が得られる。

【効果】 本発明に係る銅箔は、電池の電極として用いた場合、電池に使用されてい電解液や活物質との密着性が向上する。従って、当初設定した電池の電圧が低下したりあるいは狂うということを防止できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されており、更に該第一皮膜上にソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されていることを特徴とする水ぬれ性の良い銅箔

【請求項 2】 アゾール系誘導体としてベンゾトリアゾールを用い、且つソルビタン系誘導体としてソルビタン脂肪酸エステルを用いる請求項 1 記載の水ぬれ性の良い銅箔。

【請求項 3】 ぬれ指数が $35\sim 39\text{ dyne/cm}$ である請求項 1 又は 2 記載の水ぬれ性の良い銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池の電極や集電体として使用するのに適した銅箔に関し、銅箔表面の水ぬれ性が良好であるため、電池中に用いられる電解液あるいは活物質との密着性が良好な銅箔に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、銅箔は電気伝導度が大いため、電池の電極等に使用されている。しかしながら、電池の電極等に使用した場合、銅箔の持つ電気伝導度に対して、それよりも低い電気伝導度しか示さないことが、しばしば生じた。即ち、所定の電圧を持つように設定して電池を作成しても、所定の電圧を示さないことや、使用中電圧の低下を来すということが、しばしば生じたのである。本発明者は、この原因が銅箔の製造工程に起因するのではないかと考えた。

【0003】ところで、従来の銅箔は、以下のようにして製造されている。即ち、銅を溶解して鑄造した後、熱間圧延を行ない、その後冷間圧延、中間焼鈍を繰り返して行ない、最終厚さが $1.0\sim 0.1\text{ mm}$ となったところで、中間焼鈍を行ない、その後最終冷間圧延を施して銅箔が製造されている。そして、最終冷間圧延時に、冷間圧延を良好に行なうために、銅薄板や銅箔表面に圧延油が塗布される。

【0004】従って、銅箔表面には、圧延油が存在しているのである。本発明者は、この圧延油が、電池に使用される電解液や活物質に対して悪影響を及ぼし、その結果、銅箔が本来有している電気伝導度を電池中で発揮できないと考えた。そして、この考えにしたがって、銅箔の表面に付着している圧延油を、最終的に除去するため、最終工程として有機溶剤での脱脂処理を施した。

【0005】しかしながら、銅箔表面から完全に圧延油を除去しても、十分満足のゆく電気伝導度を持つ電極を得ることはできなかった。この理由は、定かではないが、銅箔本体自体が、電池に使用される電解液や活物質に対して、密着性が悪いと推定しうるのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、銅箔表面に、電池に使用されている電解液や活物質に対

して親和性の良好なものを塗布することを考えた。親和性の良好なものとしては、各種界面活性剤が存在する。しかし、一般に使用されている界面活性剤を塗布しても、この界面活性剤が銅箔本体に対して親和性が十分でなく、この試みは成功しなかった。しかるに、銅箔本体に対しても親和性が良好で、且つある特定の界面活性剤に対しても親和性が良好な物質を介在させて、その界面活性剤を塗布すれば、電池に使用されている電解液や活物質と銅箔本体とが良好に密着し、電気伝導度の良好な銅箔製電極が得られることを、本発明者は見出し、以下のような発明に到達したのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されており、更に該第一皮膜上にソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されていることを特徴とする水ぬれ性の良い銅箔に関するものである。

【0008】まず、本発明においては、従来公知の任意の方法で、銅薄板を製造する。例えば、銅を溶解して鑄造した後、熱間圧延を行なって銅板を得る。この銅板に冷間圧延、中間焼鈍を繰り返して行なって銅薄板を得る。銅薄板の厚さは $1.0\sim 0.1\text{ mm}$ 程度が好ましい。また、得られた銅薄板には中間焼鈍を施してもよい。このような銅薄板の表面には、冷間圧延中に付与した圧延油及び冷間圧延中若しくは中間焼鈍中に生じた銅粉が付着している場合があるので、酸性溶液で洗浄したりあるいは脱脂処理を施すことが好ましい。

【0009】このようにして得られた銅薄板は、最終圧延ロールで圧延されて、その厚みを薄くし、銅箔を得る。銅箔の厚さは、 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以下程度であるのが好ましい。この銅箔表面には、最終冷間圧延において塗布された圧延油が存在する。従って、この圧延油を除去するために、脱脂処理等を施すのが好ましい。

【0010】脱脂処理を施した後の銅箔は、その表面に酸化皮膜が自然に形成される。この酸化皮膜は、電池の電極等として用いる場合、何ら悪影響を与えるものではないので、表面保護の意味からも、そのままの状態にしておくのが好ましい。従って、本発明で使用する銅箔本体は、一般的に自然酸化皮膜層を持つものである。

【0011】その後、この銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する溶液が塗布されて、第一皮膜が形成される。アゾール系誘導体としては、代表的には、ベンゾトリアゾール（ベンゾ-1, 2, 3-トリアゾール又は1, 2, 3-ベンゾトリアゾール）が用いられる。また、イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 5-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 3, 4-トリアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3, 5-テトラゾール等のアゾールから誘導される物質を使用することができる。このアゾール系誘導体は、銅箔本体表面の銅原子と錯体を形成し、銅箔本体表面に化学的に吸着して、第一皮膜が形成されるのである。

【0012】また、アゾール系誘導体を含有する溶液は、アゾール系誘導体を、エタノール、メタノール、ノルマルパラフィン等の溶媒に溶解させることによって、容易に得ることができる。そして、この溶液中に、銅箔本体を浸漬すれば、銅箔本体表面にアゾール系誘導体が塗布され、第一皮膜が形成されるのである。

【0013】本発明においては、この第一皮膜上に、更にソルビタン系誘導体を含有する溶液が塗布されて第二皮膜が形成される。ソルビタン系誘導体としては、代表的には、ソルビタン脂肪酸エステルが用いられる。ソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソルビタンラウリン酸エステル、ソルビタンパルチミン酸エステル、ソルビタンステアリン酸エステル、ソルビタンオレイン酸エステル等が用いられる。その他、ソルビタン脂肪酸エステルにエチレンオキシドを付加したもの（いわゆるトウイン）も用いられる。このソルビタン系誘導体は、アゾール系誘導体との親和性が良好で、アゾール系誘導体に物理的に吸着して、第二皮膜が形成されるのである。

【0014】また、ソルビタン系誘導体を含有する溶液は、ソルビタン系誘導体を、エタノール、メタノール、ノルマルパラフィン等の溶媒に溶解させることによって、容易に得ることができる。そして、この溶液中に、銅箔本体表面にアゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されたものを浸漬すれば、アゾール系誘導体上に第二皮膜が形成されるのである。

【0015】また、本発明においては、アゾール系誘導体とソルビタン系誘導体を共に溶解させた溶液中に、銅箔本体を浸漬することによっても、銅箔本体表面に第一皮膜と第二皮膜とが形成された銅箔を得ることができる。これは、アゾール系誘導体の方が銅箔本体表面に吸着する速度が速いため、まず、銅箔本体表面にはアゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成され、その後ソルビタン系誘導体が第一皮膜上に吸着して第二皮膜が形成されるのである。

【0016】以上説明したような方法によって、銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成され、更にこの第一皮膜上にソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されるのである。そして、このようにして得られた銅箔表面には、非イオン系界面活性剤としてよく使用されるソルビタン系誘導体が存在しているため、水ぬれ性が良好である。そして、水ぬれ性が良好であるため、電池に使用される電解液や活物質に対する密着性が向上するのである。

【0017】本発明に係る銅箔の水ぬれ性の程度は、ぬれ指数 (dyne/cm) として測定し、35~39dyne/cm程度であるのが好ましい。ぬれ指数が35dyne/cm未満であると、銅箔表面と電池に使用される電解液や活物質との密着性が十分に向上しない傾向が生じる。また、ぬれ指数が39dyne/cmを超えたとしても、電池に使用される電解液や活物質との密着性が、飽和状態となり、もはや向上

しない傾向となる。なお、ぬれ指数は、JIS K 6768「ポリエチレン及びポリプロピレンのぬれ性試験方法」に記載の方法に準拠して測定されるものである。

【0018】

【実施例】

実施例 1~4

純銅 (JIS H 3100, C1100) を使用した銅板に、冷間圧延、中間焼鈍を繰り返して行ない、最終厚さが0.2mmとなった銅薄板に中間焼鈍を施す。この銅薄板の表面を、酸性溶液で洗浄する。その後、この銅薄板を、最終圧延ロールを使用して冷間圧延を施し、次いで脱脂処理を施して厚さ10μmの銅箔本体を準備した。

【0019】一方、ベンゾトリアゾール0.05重量%とソルビタン脂肪酸エステル0.05重量%とを含有するエタノール溶液を準備した。そして、このエタノール溶液に、準備した銅箔本体を、表1に示した時間浸漬処理を行った。このようにして、得られた銅箔のぬれ指数は表1に示したとおりであった。なお、ぬれ指数の測定は、銅箔を得て直ちに行った場合 (表1では処理直後と表示)、及び銅箔を得た後一定の雰囲気下に一定時間放置した後に行った場合 (表1では40℃、90%放置後と表示) について行った。

【0020】

【表1】

		浸漬処理時間 (秒)	ぬれ 指数 (dyne/cm)	
			処理直後	40℃、90%放置後
実 施 例	1	2	36	36
	2	10	37	36
	3	60	36	37
	4	120	38	37
比 較 例	1	—	31	31 (変色)
	2	—	38	34 (変色)

【0021】比較例 1 及び 2

実施例 1 で得られた銅箔本体をそのまま使用したものを比較例 1 とし、実施例 1 で得られた銅箔本体に更に脱脂・洗浄処理を施したものを比較例 2 とした。そして、これらの銅箔本体についても、ぬれ指数を測定し、表1に示した。

【0022】表1の結果から明らかなように、銅箔本体表面に、ベンゾトリアゾールよりなる第一皮膜と、この第一皮膜上にソルビタン脂肪酸エステルよりなる第二皮膜を形成させた銅箔は、水ぬれ性が良好で、そのまま放置しておいても水ぬれ性は殆ど低下しない。これに対して、第一皮膜や第二皮膜を形成していない銅箔本体のみからなるもの (比較例 1) は、本来的に水ぬれ性が不良である。また、銅箔本体表面を十分に洗浄及び脱脂した場合でも (比較例 2)、当初は水ぬれ性が良好である

が、しばらくすると水ぬれ性が低下する共に変色する。

【0023】

【作用】本発明に係る銅箔の水ぬれ性が良好であるのは、以下の作用によるものと考えられる。即ち、銅箔本体表面には、銅箔本体と化学的に吸着しているアゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されており、この第一皮膜上には、第一皮膜との親和性が良好であるソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されている。従って、銅箔本体表面に第二皮膜も均一に且つ確実に形成されている。そして、この第二皮膜は、親水性が良好であるため、銅箔表面の水ぬれ性が良好になるのである。また、この第二皮膜の状態は、経時的に大きく変化するものではないので、所定の雰囲気下に放置しておいても、水ぬれ性が大きく低下することはない。

【0024】

【発明の効果】従って、本発明に係る水ぬれ性の良い銅箔を、電池の電極として使用すれば、電池に使用されている電解液や活物質と良好に密着し、銅箔が本来的に有している電気伝導度が実現できる。依って、本発明に係る水ぬれ性の良い銅箔を使用すれば、当初に設定した電圧を持つ電池を容易に得ることができるという効果を奏する。即ち、従来の如く、当所設定した電圧が低下したりあるいは使用中に電圧が狂うということを、本発明は防止しうるのである。

【0025】なお、以上主として、本発明に係る水ぬれ性の良い銅箔が、電池の電極として用いられた場合について説明したが、この銅箔は、その他の水ぬれ性の良好さが求められる用途に種々使用しうるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】一方、ベンゾトリアゾール0.05重量%とソルビタン脂肪酸エステル0.05重量%とを含有するノルマルパラフィン溶液を準備した。そして、このノ

ルマルパラフィン溶液に、準備した銅箔本体を、表1に示した時間浸漬処理を行った。このようにして、得られた銅箔のぬれ指数は表1に示したとおりであった。なお、ぬれ指数の測定は、銅箔を得て直ちに行った場合（表1では処理直後と表示）、及び銅箔を得た後、巾250mmのコイルの状態で40℃で90%の雰囲気下に100時間放置した後に行った場合（表1では40℃、90%放置後と表示）について行った。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07201332 A**(43) Date of publication of application: **04.08.95**

(51) Int. Cl. **H01M 4/66**
B05D 5/00
B05D 7/14
B05D 7/24

(21) Application number: **05352144**(71) Applicant: **NIPPON FOIL MFG CO LTD**(22) Date of filing: **31.12.93**(72) Inventor: **EGUCHI TATSUO****(54) COPPER FOIL WITH GOOD WETTABILITY TO WATER****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a copper foil whose surface has excellent wettability to water.

CONSTITUTION: A copper thin sheet is obtained by a well-known conventional method. The copper thin sheet is cold rolled by final rolling rolls and degreasing, cleansing, etc., are carried out for the resulting sheet to give a copper foil main body. A first coating containing an azole derivative is formed on the surface of the copper foil main body. Further, a second coating containing sorbitan derivative is formed on the first coating. Benzotriazole is used as an exemplary azole derivative. A sorbitan aliphatic acid ester is used as an exemplary sorbitan derivative. In this way, A copper foil whose surface has as high wettability index as t 35-39dyne/cm to water is

obtained. As a result, in the case the copper foil is used for an electrode of a battery, the adhesion strength of the foil to an electrolytic solution and an active material is improved. Consequently, the decrease or abnormality of initially set voltage of the battery can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-201332

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/66	A			
B 0 5 D 5/00	Z	7717-4D		
7/14	B			
	G			
7/24		7717-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-352144

(22) 出願日 平成5年(1993)12月31日

(71) 出願人 000231626

日本製箔株式会社

大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

(72) 発明者 江口 達夫

滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔株式会社滋賀工場内

(74) 代理人 弁理士 奥村 茂樹

(54) 【発明の名称】 水ぬれ性の良い銅箔

(57) 【要約】

【目的】 表面の水ぬれ性が良好な銅箔を提供する。

【構成】 まず、従来公知の方法で銅薄板を得る。この銅薄板に、最終圧延ロールで冷間圧延し、脱脂処理や洗浄処理を施して銅箔本体とする。この銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜を形成する。更に、第一皮膜上に、ソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜を形成する。アゾール系誘導体としては、代表的にはベンゾトリアゾールが用いられる。ソルビタン誘導体としては、代表的にはソルビタン脂肪酸エステルが用いられる。以上のようにして、銅箔表面の水ぬれ指数が35～39dyne/cmの水ぬれ性の良い銅箔が得られる。

【効果】 本発明に係る銅箔は、電池の電極として用いた場合、電池に使用されてい電解液や活物質との密着性が向上する。従って、当初設定した電池の電圧が低下したりあるいは狂うということを防止できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されており、更に該第一皮膜上にソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されていることを特徴とする水ぬれ性の良い銅箔

【請求項2】 アゾール系誘導体としてベンゾトリアゾールを用い、且つソルビタン系誘導体としてソルビタン脂肪酸エステルを用いる請求項1記載の水ぬれ性の良い銅箔。

【請求項3】 むれ指数が35～39dyne/cmである請求項1又は2記載の水ぬれ性の良い銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池の電極や集電体として使用するのに適した銅箔に関し、銅箔表面の水ぬれ性が良好であるため、電池中に用いられる電解液あるいは活物質との密着性が良好な銅箔に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、銅箔は電気伝導度が大いため、電池の電極等に使用されている。しかしながら、電池の電極等に使用した場合、銅箔の持つ電気伝導度に対して、それよりも低い電気伝導度しか示さないことが、しばしば生じた。即ち、所定の電圧を持つように設定して電池を作成しても、所定の電圧を示さないことや、使用中電圧の低下を来すということが、しばしば生じたのである。本発明者は、この原因が銅箔の製造工程に起因するのではないかと考えた。

【0003】ところで、従来の銅箔は、以下のようにして製造されている。即ち、銅を溶解して鑄造した後、熱間圧延を行ない、その後冷間圧延、中間焼鈍を繰り返して行ない、最終厚さが1.0～0.1mmとなったところで、中間焼鈍を行ない、その後最終冷間圧延を施して銅箔が製造されている。そして、最終冷間圧延時に、冷間圧延を良好に行なうために、銅薄板や銅箔表面に圧延油が塗布される。

【0004】従って、銅箔表面には、圧延油が存在しているのである。本発明者は、この圧延油が、電池に使用される電解液や活物質に対して悪影響を及ぼし、その結果、銅箔が本来有している電気伝導度を電池中で発揮できないと考えた。そして、この考えにしたがって、銅箔の表面に付着している圧延油を、最終的に除去するため、最終工程として有機溶剤での脱脂処理を施した。

【0005】しかしながら、銅箔表面から完全に圧延油を除去しても、十分満足のゆく電気伝導度を持つ電極を得ることはできなかった。この理由は、定かではないが、銅箔本体自体が、電池に使用される電解液や活物質に対して、密着性が悪いと推定しうるのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、銅箔表面に、電池に使用されている電解液や活物質に対

して親和性の良好なものを塗布することを考えた。親和性の良好なものとしては、各種界面活性剤が存在する。しかし、一般に使用されている界面活性剤を塗布しても、この界面活性剤が銅箔本体に対して親和性が十分でなく、この試みは成功しなかった。しかるに、銅箔本体に対しても親和性が良好で、且つある特定の界面活性剤に対しても親和性が良好な物質を介在させて、その界面活性剤を塗布すれば、電池に使用されている電解液や活物質と銅箔本体とが良好に密着し、電気伝導度の良好な銅箔製電極が得られることを、本発明者は見出し、以下のような発明に到達したのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されており、更に該第一皮膜上にソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されていることを特徴とする水ぬれ性の良い銅箔に関するものである。

【0008】まず、本発明においては、従来公知の任意の方法で、銅薄板を製造する。例えば、銅を溶解して鑄造した後、熱間圧延を行なって銅板を得る。この銅板に冷間圧延、中間焼鈍を繰り返して行なって銅薄板を得る。銅薄板の厚さは1.0～0.1mm程度が好ましい。また、得られた銅薄板には中間焼鈍を施してもよい。このような銅薄板の表面には、冷間圧延中に付与した圧延油及び冷間圧延中若しくは中間焼鈍中に生じた銅粉が付着している場合があるので、酸性溶液で洗浄したりあるいは脱脂処理を施すことが好ましい。

【0009】このようにして得られた銅薄板は、最終圧延ロールで圧延されて、その厚みを薄くし、銅箔を得る。銅箔の厚さは、50μm以下程度であるのが好ましい。この銅箔表面には、最終冷間圧延において塗布された圧延油が存在する。従って、この圧延油を除去するために、脱脂処理等を施すのが好ましい。

【0010】脱脂処理を施した後の銅箔は、その表面に酸化皮膜が自然に形成される。この酸化皮膜は、電池の電極等として用いる場合、何ら悪影響を与えるものではないので、表面保護の意味からも、そのままの状態にしておくのが好ましい。従って、本発明で使用される銅箔本体は、一般的に自然酸化皮膜層を持つものである。

【0011】その後、この銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する溶液が塗布されて、第一皮膜が形成される。アゾール系誘導体としては、代表的には、ベンゾトリアゾール（ベンゾ-1,2,3-トリアゾール又は1,2,3-ベンゾトリアゾール）が用いられる。また、イミダゾール、ピラゾール、1,2,5-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,3,4-トリアゾール、1,2,3,4-テトラゾール、1,2,3,5-テトラゾール等のアゾールから誘導される物質を使用することができる。このアゾール系誘導体は、銅箔本体表面の銅原子と錯体を形成し、銅箔本体表面に化学的に吸着して、第一皮膜が形成されるのである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0012】また、アゾール系誘導体を含有する溶液は、アゾール系誘導体を、エタノール、メタノール、ノルマルパラフィン等の溶媒に溶解させることによって、容易に得ることができる。そして、この溶液中に、銅箔本体を浸漬すれば、銅箔本体表面にアゾール系誘導体が塗布され、第一皮膜が形成されるのである。

【0013】本発明においては、この第一皮膜上に、更にソルビタン系誘導体を含有する溶液が塗布されて第二皮膜が形成される。ソルビタン系誘導体としては、代表的には、ソルビタン脂肪酸エステルが用いられる。ソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソルビタンラウリン酸エステル、ソルビタンパルチミン酸エステル、ソルビタンステアリン酸エステル、ソルビタンオレイン酸エステル等が用いられる。その他、ソルビタン脂肪酸エステルにエチレンオキシドを付加したもの（いわゆるトウイン）も用いられる。このソルビタン系誘導体は、アゾール系誘導体との親和性が良好で、アゾール系誘導体に物理的に吸着して、第二皮膜が形成されるのである。

【0014】また、ソルビタン系誘導体を含有する溶液は、ソルビタン系誘導体を、エタノール、メタノール、ノルマルパラフィン等の溶媒に溶解させることによって、容易に得ることができる。そして、この溶液中に、銅箔本体表面にアゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されたものを浸漬すれば、アゾール系誘導体上に第二皮膜が形成されるのである。

【0015】また、本発明においては、アゾール系誘導体とソルビタン系誘導体を共に溶解させた溶液中に、銅箔本体を浸漬することによっても、銅箔本体表面に第一皮膜と第二皮膜とが形成された銅箔を得ることができる。これは、アゾール系誘導体の方が銅箔本体表面に吸着する速度が速いため、まず、銅箔本体表面にはアゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成され、その後ソルビタン系誘導体が第一皮膜上に吸着して第二皮膜が形成されるのである。

【0016】以上説明したような方法によって、銅箔本体表面に、アゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成され、更にこの第一皮膜上にソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されるのである。そして、このようにして得られた銅箔表面には、非イオン系界面活性剤としてよく使用されるソルビタン系誘導体が存在しているため、水ぬれ性が良好である。そして、水ぬれ性が良好であるため、電池に使用される電解液や活物質に対する密着性が向上するのである。

【0017】本発明に係る銅箔の水ぬれ性の程度は、ぬれ指数 (dyne/cm) として測定し、35~39dyne/cm程度であるのが好ましい。ぬれ指数が35dyne/cm未満であると、銅箔表面と電池に使用される電解液や活物質との密着性が十分に向上しない傾向が生じる。また、ぬれ指数が39dyne/cmを超えたとしても、電池に使用される電解液や活物質との密着性が、飽和状態となり、もはや向上

しない傾向となる。なお、ぬれ指数は、JIS K 6768「ポリエチレン及びポリプロピレンのぬれ性試験方法」に記載の方法に準拠して測定されるものである。

【0018】

【実施例】

実施例1~4

純銅 (JIS H 3100, C1100) を使用した銅板に、冷間圧延、中間焼鈍を繰り返し行ない、最終厚さが0.2mmとなった銅薄板に中間焼鈍を施す。この銅薄板の表面を、酸性溶液で洗浄する。その後、この銅薄板を、最終圧延ロールを使用して冷間圧延を施し、次いで脱脂処理を施して厚さ10μmの銅箔本体を準備した。

【0019】一方、ベンゾトリアゾール0.05重量%とソルビタン脂肪酸エステル0.05重量%とを含有するエタノール溶液を準備した。そして、このエタノール溶液に、準備した銅箔本体を、表1に示した時間浸漬処理を行った。このようにして、得られた銅箔のぬれ指数は表1に示したとおりであった。なお、ぬれ指数の測定は、銅箔を得て直ちに行った場合 (表1では処理直後と表示)、及び銅箔を得た後一定の雰囲気下に一定時間放置した後に行った場合 (表1では40℃、90%放置後と表示) について行った。

【0020】

【表1】

		浸漬処理時間 (秒)	ぬれ 指数 (dyne/cm)	
			処理直後	40℃、90%放置後
実 施 例	1	2	36	36
	2	10	37	36
	3	60	36	37
	4	120	38	37
比 較 例	1	-	31	31 (変色)
	2	-	38	34 (変色)

【0021】比較例1及び2

実施例1で得られた銅箔本体をそのまま使用したものを比較例1とし、実施例1で得られた銅箔本体に更に脱脂・洗浄処理を施したものを比較例2とした。そして、これらの銅箔本体についても、ぬれ指数を測定し、表1に示した。

【0022】表1の結果から明らかなように、銅箔本体表面に、ベンゾトリアゾールよりなる第一皮膜と、この第一皮膜上にソルビタン脂肪酸エステルよりなる第二皮膜を形成させた銅箔は、水ぬれ性が良好で、そのまま放置しておいても水ぬれ性は殆ど低下しない。これに対して、第一皮膜や第二皮膜を形成していない銅箔本体のみからなるもの (比較例1) は、本来的に水ぬれ性が不良である。また、銅箔本体表面を十分に洗浄及び脱脂した場合でも (比較例2)、当初は水ぬれ性が良好である

THIS PAGE BLANK (USPTO)

が、しばらくすると水ぬれ性が低下する共に変色する。

【0023】

【作用】本発明に係る銅箔の水ぬれ性が良好であるのは、以下の作用によるものと考えられる。即ち、銅箔本体表面には、銅箔本体と化学的に吸着しているアゾール系誘導体を含有する第一皮膜が形成されており、この第一皮膜上には、第一皮膜との親和性が良好であるソルビタン系誘導体を含有する第二皮膜が形成されている。従って、銅箔本体表面に第二皮膜も均一に且つ確実に形成されている。そして、この第二皮膜は、親水性が良好であるため、銅箔表面の水ぬれ性が良好になるのである。また、この第二皮膜の状態は、経時的に大きく変化するものではないので、所定の雰囲気下に放置しておいても、水ぬれ性が大きく低下することはない。

*

*【0024】

【発明の効果】従って、本発明に係る水ぬれ性の良い銅箔を、電池の電極として使用すれば、電池に使用されている電解液や活物質と良好に密着し、銅箔が本来的に有している電気伝導度が実現できる。依って、本発明に係る水ぬれ性の良い銅箔を使用すれば、当初に設定した電圧を持つ電池を容易に得ることができるという効果を奏する。即ち、従来如く、当所設定した電圧が低下したりあるいは使用中に電圧が狂うということを、本発明は防止しうるのである。

10

【0025】なお、以上主として、本発明に係る水ぬれ性の良い銅箔が、電池の電極として用いられた場合について説明したが、この銅箔は、その他の水ぬれ性の良好さが求められる用途に種々使用しうるものである。

*

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】一方、ベンゾトリアゾール0.05重量%とソルビタン脂肪酸エステル0.05重量%とを含有するノルマルパラフィン溶液を準備した。そして、このノ

※ルマルパラフィン溶液に、準備した銅箔本体を、表1に示した時間浸漬処理を行った。このようにして、得られた銅箔のぬれ指数は表1に示したとおりであった。なお、ぬれ指数の測定は、銅箔を得て直ちに行った場合（表1では処理直後と表示）、及び銅箔を得た後、巾250mmのコイルの状態で40℃で90%の雰囲気下に100時間放置した後に行った場合（表1では40℃、90%放置後と表示）について行った。

20

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08287910 A**

(43) Date of publication of application: **01.11.96**

(51) Int. Cl

H01M 4/58

H01M 10/36

(21) Application number: **07084196**

(22) Date of filing: **10.04.95**

(71) Applicant: **HITACHI LTD HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **HONBOU HIDETOSHI
TAKEUCHI SEIJI
MOMOSE HIDETO
HORIBA TATSUO
MURANAKA TADASHI
ISHII YOSHITO**

**(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND
MANUFACTURE OF GRAPHITE POWDER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a carbon material excellent in reversibility of lithium storing-releasing reaction, and a nonaqueous secondary battery which uses this as a negative electrode material and has high energy density and is excellent in a quick charging-discharging characteristic.

CONSTITUTION: A nonaqueous secondary battery is constituted by using graphite powder, on which a particle

diameter is not more than 100 μ m and a rate of a rhombohedral structure existing in a crystal structure is not more than 20%, as a negative electrode active material. Such graphite powder is obtained by performing heat treatment on graphite at a temperature not less than 900 degrees C after it is pulverized by a jet mill.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)